

4



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 2/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69795
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04286		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 2000 (11.05.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 22 038.7 12. Mai 1999 (12.05.99) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Ralf [DE/DE]; Maulbronner Hof 35, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). NEUMANN, Hans-Peter [DE/DE]; Mittelstrasse 12, D-67067 Ludwigshafen (DE). BROX, Wolfgang [DE/DE]; Im Grund 13, D-69118 Heidelberg (DE).			
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR THE OLIGOMERISATION OF C ₂ -C ₈ -OLEFINS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON C ₂ - BIS C ₈ -OLEFINEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for the oligomerisation of C₂-C₈-olefins. A flow of an olefin-containing hydrocarbon mixture is subsequently guided in n successive adiabatically operated reaction zones via a heterogeneous, nickel-containing oligomerisation catalyst, whereby n ≥ 2. The temperature of the hydrocarbon mixture is increased (ΔT_{Reakt}) in each reaction zone. The hydrocarbon mixture having a temperature (T_{ein}) enters the first reaction zone and is cooled to a temperature before entering each further reaction zone, whereby said last temperature can exceed or fall short of (T_{ein}) by up to 20° C respectively. The relative catalyst volumes of the individual reaction zones are measured in such a way that the difference of the increase (ΔT_{Reakt}) amounts to not more than 20° C when two reaction zones are being compared.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit n ≥ 2, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20 °C über- oder unterschreiten kann, und wobei die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20 °C beträgt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Oligomerisierung von C₂- bis C₈-Olefinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₂- bis C₈-Olefinen in mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionszonen.

- 10 Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen (Fluidized Catalyst Cracking) als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Es ist bekannt, die C₄-Fraktion, d.h. ein im Wesentlichen aus Butenen und Butanen bestehendes Gemisch, gegebenenfalls nach Abtrennung des
- 15 iso-Butens, zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere von Octenen und Dodecenen, zu verwenden. Sowohl die Octene als auch die Dodecene können nach der Hydroformylierung und anschließender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. zur Herstellung von Weichmachern oder Tensiden verwendet werden.

20

Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder unter homogener oder heterogener Katalyse durchgeführt. Das homogen katalysierte Verfahren weist den Nachteil auf, dass der Katalysator vom Reaktionsgemisch getrennt werden muß. Dieser Abtrennungsschritt verursacht Abfallströme, die aufwendig aufgearbeitet werden müssen.

25 Außerdem läßt sich der homogene Katalysator nicht regenerieren.

- Die beschriebenen Nachteile bestehen bei der heterogen katalysierten Olefinoligomerisierung nicht. Die wichtigsten industriell
- 30 ausgeübten heterogen katalysierten Olefinoligomerisierungsverfahren sind z.B. in A. Chauvel und G. Lefebvre, Petrochemical Process, Edition Technip (1989), S. 183-187 und F. Asinger, Die petrochemische Industrie, Akademie-Verlag (1971), S. 278-299 angegeben.

35

- Die Oligomerisierungsreaktion am heterogenen Katalysator verläuft exotherm. Aufgrund der niedrigeren Investitionskosten ist man bestrebt, die Olefinoligomerisierung in adiabatisch betriebenen Reaktoren durchzuführen. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird
- 40 im Unterschied zur isothermen Reaktionsführung, bei der die bei einer exothermen Umsetzung entstehende Reaktionswärme durch Kühlung mittels Kühl- oder Thermostatiervorrichtungen abgeführt und so die Temperatur im Reaktor konstant, d.h. isotherm, gehalten wird, eine Betriebsweise verstanden, bei der die in einer exo-
- 45 thermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge nahezu ausschließlic von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen und keine Kühlung durch Kühlvorrichtungen angewandt wird. Bei der adiabati-

schen Fahrweise erfolgt der Abtransport sowohl der gebildeten Reaktionsprodukte als auch der Reaktionswärme durch den durch die Reaktionszone geleiteten Strom des Reaktionsgemisches. Die Temperatur des Kohlenwasserstoffstroms steigt daher entlang des Reaktors mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt an. Die Temperaturdifferenz zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches wird bisweilen als Temperaturtönung bezeichnet.

Eine Möglichkeit der Verfahrenssteuerung besteht in der Regelung der Eintrittstemperatur des Kohlenwasserstoffgemisches. Aus Gründen der Energieersparnis ist eine Temperatur des eintretenden Kohlenwasserstoffgemisches bevorzugt, die möglichst nahe bei Umgebungstemperatur liegt. Andererseits muss die Eintrittstemperatur ausreichend hoch sein, um die gewünschte Katalysatoraktivität und Reaktionsgeschwindigkeit und somit den angestrebten Umsatz zu gewährleisten. Weiter ist die mit zunehmender Betriebsdauer nachlassende Katalysatoraktivität zu berücksichtigen. Üblicherweise wird beim Nachlassen der Katalysatoraktivität die Eintrittstemperatur höher gewählt, um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen und damit die mit der Zeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. Die Eintrittstemperatur kann allerdings nicht beliebig erhöht werden. Die maximale Temperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch beim Passieren der Reaktionszone erreichen darf, ist nach oben durch Sicherheitsaspekte und praktische Erwägungen, wie den Maximaldruck, für den die verwendete Anlage ausgelegt ist, begrenzt. Ist die Katalysatoraktivität soweit zurückgegangen, dass das Kohlenwasserstoffgemisch beim Austritt aus der Reaktionszone notwendigerweise diese maximale Temperatur hat, so ist der Katalysator erschöpft und muss durch neuen Katalysator ersetzt werden. Die maximale Eintrittstemperatur ist also durch die maximal zulässige Reaktoraustrittstemperatur abzüglich der über den Reaktor auftretenden Temperaturtönung festgelegt.

Die ältere Anmeldung DE-197 505 31.7 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 und Butan enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen über einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei man solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, dass die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktions-Kohlenwasserstoff-Gemisch, nicht übersteigt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, einen adiabatisch betriebenen Festbettreaktor in mehrere Reaktionszonen zu unterteilen, wobei das Reaktionsgemisch zwischen den einzelnen Reaktionszonen durch indirekten Wärmetausch oder durch Kaltgaseinmischung ge-

kühlt wird, vgl. z.B. M. Baerns (Hrsg.) Chem. Reaktionstechnik, Thieme-Verlag, 1987, S. 249.

Die ältere Anmeldung DE 199 15 357.4 beschreibt ein Verfahren zur
5 Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen an einem Nickel enthaltenden
heterogenen Katalysator, wobei der Katalysator vor dem Inkontakt-
bringen mit dem Einsatzkohlenwasserstoffgemisch vorbehandelt
wird, indem er mit einem demgegenüber olefinärmeren Kohlenwasser-
stoffgemisch in Kontakt gebracht wird. Es ist ausgeführt, dass
10 die Betriebsphase in einer Reaktorkaskade aus zwei oder mehreren
Oligomerisierungsreaktoren durchgeführt werden kann, wobei das
teilumgesetzte Reaktionsgemisch nach Verlassen des einen Reaktors
und vor Eintritt in den nachfolgenden Reaktor der Kaskade gekühlt
wird.

15 Aus der US 4,942,021 geht ein kontinuierliches mehrstufiges Ver-
fahren zur Veredelung eines niedere Olefine enthaltenden Zulaufs
hervor, wobei der Zulauf in einem ersten Reaktor über einen sau-
ren Zeolith-Katalysator geleitet wird; der Austrag aus dem ersten
20 Reaktor durch Einspritzen von Wasser gekühlt wird; das Gemisch
von Reaktorausstrag und Wasser in einen zweiten Reaktor über einen
metallhaltigen Zeolith-Katalysator geleitet wird.

Die US 5,019,357 offenbart ein zweistufiges katalytisches System
25 zur Umwandlung eines Niederolefinzulaufs in schwerere flüssige
Kohlenwasserstoffe.

Die in den einzelnen Reaktionszonen auftretende Temperaturlöschung
ist geringer als in einem einheitlichen Reaktor gleichen Kataly-
30 satorvolumens. Der Temperaturbereich, über den die Eintrittstem-
peratur variiert werden kann, um die nachlassende Katalysatorak-
tivität zu kompensieren, ist daher bei dieser Anordnung höher.
Der Katalysator kann somit über einen längeren Zeitraum verwendet
werden, was einen Kostenvorteil darstellt.

35 Es ist festgestellt worden, dass bei Verwendung Nickel enthalten-
der Oligomerisierungskatalysatoren bei gleichmässiger Aufteilung
des Katalysatorvolumens auf z.B. zwei Reaktionszonen die Tempera-
turlöschung in der ersten Reaktionszone erheblich größer ist als in
40 der zweiten Reaktionszone. Der Temperaturbereich, über den die
Eintrittstemperatur variiert werden kann, ist durch die höhere
Temperaturlöschung in der ersten Reaktionszone begrenzt, da die Ma-
ximaltemperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch erreichen darf,
dort früher erreicht wird als in der zweiten Reaktionszone. Die
45 obere Temperaturgrenze kann daher in der zweiten Reaktionszone
nicht vollständig ausgenutzt werden; der Katalysator in der zwei-
ten Reaktionszone ist noch aktiv, während der Katalysator in der

ersten Reaktionszone bereits ausgetauscht werden muss. Die Katalysatoraktivität in der zweiten Reaktionszone kann daher nicht vollständig ausgeschöpft werden.

- 5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das eine möglichst vollständige Nutzung der Katalysatoraktivität erlaubt.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, indem das Katalysatorvolumen so auf die Reaktionszonen verteilt wird, dass
10 die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Temperaturtönungen möglichst gleich hoch sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, bei dem ein
15 Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung
20 ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass
25 beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.

Die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen
30 sind demzufolge so bemessen, dass für alle Paare i, j

$$|\Delta T_{\text{Reakt}}^i - \Delta T_{\text{Reakt}}^j| \leq 20^\circ\text{C}$$

35 wobei $\Delta T_{\text{Reakt}}^i$ und $\Delta T_{\text{Reakt}}^j$ für die Temperaturerhöhung des Kohlenwasserstoffgemisches in der i -ten beziehungsweise j -ten Reaktionszone stehen, $n \geq 2$ ist, i von 2 bis n und j von 1 bis $i-1$ läuft.

40 Vorzugsweise ist $|\Delta T_{\text{Reakt}}^i - \Delta T_{\text{Reakt}}^j| \leq 10^\circ\text{C}$, insbesondere $\leq 5^\circ\text{C}$. Mit anderen Worten sollen die relativen Katalysatorvolumina so bemessen sein, dass die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Wärmetönungen innerhalb eines Temperaturbandes von 20°C, vorzugsweise 10°C, insbesondere 5°C, liegen. Die Anzahl n der Re-
45 aktionszonen beträgt vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3.

Um die vorstehende Bedingung zu erfüllen, ist das Katalysatorvolumen der zweiten und – sofern vorhanden – jeder weiteren Reaktionszone größer als das der vorhergehenden und zwar im Allgemeinen um etwa 30 bis 60 Vol.-% größer. Im bevorzugten Fall von zwei Reaktionszonen ($n=2$) liegt das Verhältnis des Katalysatorvolumens der ersten Reaktionszone zum Katalysatorvolumen der zweiten Reaktionszone vorzugsweise im Bereich von 30:70 bis 45:55 und beträgt insbesondere etwa 40:60. Bei Verwendung von Reaktionszonen mit im Wesentlichen einheitlichem Querschnitt sind entsprechend die zweite und jede weitere Reaktionszone demzufolge länger als die vorhergehende.

Das Kohlenwasserstoffgemisch tritt mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone ein. Aufgrund der exothermen Umsetzung in der Reaktionszone tritt es mit einer höheren Temperatur aus dieser aus. Vor dem Eintritt in eine weitere Reaktionszone wird es auf eine Temperatur innerhalb 20°C, vorzugsweise innerhalb 10°C, insbesondere 5°C, von T_{ein} gekühlt. Das Kühlen des Kohlenwasserstoffgemisches erfolgt vorzugsweise durch indirekten Wärmetausch, üblicherweise durch geeignete Wärmetauscher oder dergleichen. Es können mit Vorteil mehrere in Reihe geschaltete Wärmetauscher verwendet werden, die bei Bedarf zu- oder abgeschaltet werden können. Das Einspritzen von Kühlmitteln oder frischem, olefinhaltigen Zulauf in das teilumgesetzte Kohlenwasserstoffgemisch ist nicht bevorzugt. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Zusammensetzung des teilumgesetzten Kohlenwasserstoffgemisches zwischen den Reaktionszonen nicht verändert wird, d.h. es werden vorzugsweise keine Komponenten abgetrennt oder beigemischt.

In der Regel ist T_{ein} umso höher zu wählen, je länger der Katalysator im Einsatz war, um die mit der Betriebszeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. T_{ein} kann z.B., insbesondere bei Verwendung eines C_4 -Olefine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches, im Bereich von 20 bis 120°C variiert werden. Die maximale Austrittstemperatur ist im Wesentlichen durch Sicherheitsaspekte und in bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, bei denen mit flüssigen Einsatzgemischen gearbeitet wird, dadurch bestimmt, dass das Kohlenwasserstoffgemisch bei dem gewählten Druck noch in flüssiger Phase vorliegt.

Die Reaktionszonen im erfindungsgemäßen Verfahren werden adiabatisch betrieben. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird eine Betriebsweise verstanden, bei der die bei der Oligomerisierung am heterogenen Katalysator entstehende Wärmemenge praktisch vollständig vom Einsatzgemisch abgeführt wird und keine Kühlung durch Kühl- oder Thermostatiervorrichtungen angewandt wird. Es versteht sich, dass ein vernachlässigbar kleiner Teil der bei der exo-

thermen Reaktion freiwerdenden Wärmemenge unvermeidlich auch vom Reaktorkörper aufgenommen und durch Wärmeleitung und -abstrahlung an die Umwelt abgegeben wird. Im technischen Sinne wird deshalb unter einer adiabatischen Reaktionsführung eine Betriebsweise
5 verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und -abstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.

10

Die verwendbaren heterogenen Nickel enthaltenden Katalysatoren können unterschiedliche Struktur aufweisen. Es kommen an sich bekannte Katalysatoren in Betracht, wie sie in C.T. O'Connor et al., Catalysis Today, Bd.6 (1990), S.336-338 beschrieben sind.
15 Insbesondere werden trägergebundene Nickelkatalysatoren eingesetzt. Die Trägermaterialien können z.B. Kieselsäure, Tonerde, Aluminosilicate, Aluminosilicate mit Schichtstrukturen und Zeolithe, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith-Y und ZSM-5, Zirkoniumoxid, das mit Säuren behandelt ist, oder sulfatiertes Titandioxid sein. Besonders geeignet sind Fällungskatalysatoren,
20 die durch Mischen wässriger Lösungen von Nickelsalzen und Silicaten, z.B. Natriumsilicat mit Nickelnitrat, und gegebenenfalls Aluminiumsalzen, wie Aluminiumnitrat, und Calcinieren erhältlich sind. Weiterhin sind Katalysatoren verwendbar, die durch Einlagerung von Ni^{2+} -Ionen durch Ionenaustausch in natürliche oder synthetische Schichtsilicate, wie Montmorillonite, erhalten werden.
25 Geeignete Katalysatoren können auch durch Imprägnieren von Kieselsäure, Tonerde oder Aluminosilicaten mit wässrigen Lösungen löslicher Nickelsalze, wie Nickelnitrat, Nickelsulfat oder Nickelchlorid, und anschließende Calcinierung erhalten werden.
30

Nickeloxid enthaltende Katalysatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die im Wesentlichen aus NiO , SiO_2 , TiO_2 und/oder ZrO_2 sowie gegebenenfalls Al_2O_3 bestehen. Derartige
35 Katalysatoren sind insbesondere bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Oligomerisierung von Butenen herangezogen wird. Sie führen zu einer Bevorzugung der Dimerisierung gegenüber der Bildung höherer Oligomere und liefern überwiegend lineare Produkte. Am meisten bevorzugt ist ein Katalysator, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis
40 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält. Ein solcher Katalysator ist durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wässrigen Lösung zu
45 einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C erhältlich. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wird im einzel-

nen auf die DE-4339713 verwiesen. Auf die Offenbarung dieser Druckschrift und den darin zitierten Stand der Technik wird vollinhaltlich Bezug genommen.

- 5 Der Katalysator liegt vorzugsweise in stückiger Form, z.B. in Form von Tabletten, z.B. mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und einer Höhe von 3 bis 5 mm, Ringen mit z.B. 5 bis 7 mm Außendurchmesser, 2 bis 5 mm Höhe und 2 bis 3 mm Lochdurchmesser, oder Strängen unterschiedlicher Länge eines Durchmessers von z.B. 1,5
10 bis 5 mm, vor. Derartige Formen werden auf an sich bekannte Weise durch Tablettierung oder Extrusion, meist unter Verwendung eines Tablettierhilfsmittels, wie Graphit oder Stearinsäure, erhalten.

- Es ist möglich, in den einzelnen Reaktionszonen unterschiedliche
15 Oligomerisierungskatalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Katalysators in sämtlichen Reaktionszonen bevorzugt ist.

- Bei dem eingesetzten olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch handelt es sich in der Regel um ein im Wesentlichen aus Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch, obgleich auch reine Olefinströme verwendet werden können. Das Gemisch enthält vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere 60 bis 100 Gew.-%, C₂- bis C₈-Olefine, vorzugsweise C₄- bis C₆-Olefine,
25 insbesondere Butene. Bei Einsatz von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen werden erfolgreich solche mit einem Olefingehalt von 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-%, verwendet. Die Olefinfraktion kann ein einzelnes Olefin, wie n-Hexen, Propylen, oder ein Gemisch isomerer Olefine, wie isomere Butene, oder ein Gemisch
30 von Olefinen unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, wie Gemische von 3-Hexen und 2-Penten, Propylen und Buten oder Propylen und Ethen, umfassen. Die enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe weisen in der Regel die gleiche Kohlenstoffanzahl wie die Olefinfraktion auf. In vielen Fällen ist es im Hinblick auf die Eigenschaften
35 der Oligomerisierungsprodukte bevorzugt, dass im eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Olefinfraktion, verzweigte Olefine enthalten sind.
- 40 Ein bevorzugtes Gemisch enthält 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, Butene und 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% iso-Buten (bezogen auf die Butenfraktion). Die Butenfraktion weist im Allgemeinen
45 folgende Zusammensetzung auf (jeweils bezogen auf die Butenfraktion):

8

1-Buten	1 bis 99 Gew.-%,
cis-2-Buten	1 bis 75 Gew.-%,
trans-2-Buten	1 bis 75 Gew.-%,
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%.

5

Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen iso-Buten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt. Raffinat II weist z.B. folgende Zusammensetzung auf:

10

i-,n-Butan	30 Gew.-%;
i-Buten	2 Gew.-%
1-Buten	35 Gew.-%,
trans-2-Buten	19 Gew.-%,
15 cis-2-Buten	14 Gew.-%.

Die großtechnisch zugänglichen Kohlenwasserstoffgemische, die als Einsatzgemische für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in Betracht kommen, enthalten oftmals Verbindungen, die als Katalysatorgifte wirken und den Oligomerisierungskatalysator deaktivieren. Hierzu zählen sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ether sowie stickstoffhaltige, schwefelhaltige und halogenhaltige Verbindungen. Die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte würde zu einer unerwünschten Verringerung der Katalysatoraktivität führen.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird das Kohlenwasserstoffgemisch daher vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator zur Entfernung von Katalysatorgiften über ein Adsorptionsmittel geleitet. Als Adsorptionsmittel sind Molekularsiebe, vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Å bis 15 Å geeignet. Als Molekularsiebe können kristalline, natürliche Aluminumsilicate, wie z.B. Schichtgittersilicate, wie auch synthetische Molekularsiebe eingesetzt werden. Weiter sind kommerzielle Molekularsiebe, wie z.B. Typen der Fa. Bayer, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil, geeignet. Die Molekularsiebe können z.B. Zeolithe vom A-, X- und Y-Typ sein. Ferner sind auch synthetische Molekularsiebe geeignet, die neben Silicium und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebenbestandteile aufweisen. Diese können z.B. durch einen Ionenaustausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen eingebaut werden. Beispielsweise sei hier der Austausch mit seltenen Erden, wie z.B. Gallium, Indium oder Lanthan, oder mit Nickel, Cobalt, Kupfer, Zink oder Silber, aufgeführt. Darüber hinaus können auch synthetische Zeolithe, in welchen andere Atome, wie z.B. Bor oder Phosphor, die

durch Kopräzipitation in das Gitter miteingebaut worden sind, eingesetzt werden.

Weitere geeignete Adsorptionsmittel sind z.B. Aluminiumoxide, 5 Aluminiumphosphate, Siliciumdioxide, Kieselgur, Titandioxide, Zirkondioxide, polymere Adsorbentien und Gemische davon. Das Überleiten des Kohlenwasserstoffgemisches über das Adsorptionsmittel erfolgt zweckmäßigerweise in einem Festbett oder einem Wanderbett. Das Kohlenwasserstoffgemisch kann beim Überleiten 10 über das Adsorptionsmittel in gasförmiger oder flüssiger Phase vorliegen, liegt aber vorzugsweise in flüssiger Phase vor.

Die Konzentration an sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und halogenhaltigen Verbindungen im Kohlenwasserstoffgemisch wird vorzugsweise auf weniger als 1 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-ppm, verringert. 15

Sind Diolefine oder Alkine im Kohlenwasserstoffgemisch vorhanden, werden diese vor der Oligomerisierung vorzugsweise auf weniger 20 als 10 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 5 Gew.-ppm, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-ppm, aus demselben entfernt. Die Entfernung der Diolefine und Alkine kann z.B. durch selektive Hydrierung, z.B. gemäß EP-81041 und DE-1568542, erfolgen.

25 Die Oligomerisierungsreaktion findet vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 280°C, insbesondere von 30 bis 140°C und besonders bevorzugt von 40 bis 130°C, und bei einem Druck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass 30 bei der eingestellten Temperatur das Kohlenwasserstoffgemisch flüssig vorliegt.

Bei den Reaktionszonen handelt es sich in der Regel um mit dem Katalysator beschickte zylindrische Reaktoren, die von dem vor- 35 zugsweise flüssigen Reaktionsgemisch von oben nach unten oder umgekehrt durchströmt werden. Die Reaktionszonen können auch als Abschnitte in einem einheitlichen Reaktorgehäuse ausgestaltet sein.

40 Nach dem Verlassen der letzten Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt. Die abgetrennten Oligomere können in einem nachfolgenden Fraktionierungsschritt aufgereinigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung begrenzt man die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch auf 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 22 Gew.-%, bezogen auf das Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch. In der Regel
5 wird eine untere Grenze von 10 Gew.-% Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch vor dessen Aufarbeitung nicht unterschritten. Durch diese Vorgehensweise kann die Selektivität des erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahrens bezüglich linearer Oligomere beträchtlich erhöht und die Katalysatordeaktivierung verzögert
10 werden. Die Begrenzung der Oligomerenkonzentration kann durch eine Verringerung der Verweilzeit in der Reaktionszone, d.h. eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Hierzu wird mit Vorteil ein Teilstrom des von den gebildeten Oligomeren befreiten, aus der letzten Reaktionszone austretenden Kohlenwas-
15 serstoffstroms, der im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffe besteht, in die erste Reaktionszone zurückgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu frisch zugeführtem Einsatzkohlenwasserstoffstrom beträgt z.B. 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, besonders bevorzugt 1 bis
20 4, wobei sich diese Werte auf den stationären Zustand des Reaktionsystems beziehen.

Es hat sich gezeigt, dass bei der bevorzugten Begrenzung des maximalen Oligomerenanteils im Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch
25 auf Werte von weniger als 30 Gew.-% vor allem bei niedriger Konzentration der Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch das zur Erreichung hoher Olefinumsätze, z.B. von 95% und mehr, erforderliche Katalysatorvolumen bisweilen sehr groß wird. Man hat gefunden, dass das Gesamtkatalysatorvolumen deutlich reduziert werden kann, wenn das Oligomerisierungsverfahren in einer zweistufigen Kaskade durchgeführt wird, wobei nach jeder Stufe ein Teil
30 des von den in der jeweiligen Stufe gebildeten Oligomeren befreiten Kohlenwasserstoffstroms vor die jeweilige Stufe zurückgeführt wird.

35 Daher betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen, bei dem

- 40 - ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der
45 von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilströme Ia und Ib aufgeteilt wird,

- der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,
- 5 - nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilströme IIa und IIb geteilt
- 10 wird,
- der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,
- 15 - wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.

20 Die vorstehenden Ausführungen, insbesondere hinsichtlich des verwendeten Katalysators und Einsatzkohlenwasserstoffgemisches, gelten, soweit vom Kontext nicht anders ersichtlich, auch für diesen Aspekt der Erfindung.

25 Mit Vorteil umfasst die erste und/oder zweite Reaktionsstufe mehrere aufeinanderfolgende adiabatisch betriebene Reaktionszonen, wie dies weiter oben beschrieben ist.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 30 1,5:1 bis 5:1, insbesondere 2:1 bis 4,5:1.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und das folgende Beispiel näher veranschaulicht.

35 Fig. 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung. Die Vorrichtung umfasst zwei Reaktionsstufen (100) bzw. (200), die jeweils aus zwei Reaktionszonen bestehen (110; 120) bzw. (210; 220). Zwischen den beiden Reaktionszonen wird das Reaktionsgemisch jeweils in den Wärmetauschern (102) bzw. (202) gekühlt. In den Wärmetauschern (101) bzw. (201) wird das Kohlenwasserstoffgemisch auf die jeweilige Eintrittstemperatur gebracht. Nach dem Verlassen der ersten Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch über die Leitung (103) zur 40 Destillationskolonne (104) geleitet, wo die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und über die Leitung (105) abgeführt werden. 45 Die unumgesetzten Olefine und gesättigten Kohlenwasserstoffe wer-

den an der Leitung (106) abgenommen und teilweise in die erste Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (107) in die zweite Reaktionsstufe geleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum in die zweite Stufe geleiteten Strom ist so gewählt, dass am Ausgang des Reaktors (100) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird. Das Reaktionsgemisch der zweiten Stufe wird in der Destillationskolonne (204) in gebildete Oligomere und unumgesetzte Olefine bzw. gesättigte Kohlenwasserstoffe aufgetrennt. Letztere werden über die Leitung (206) teilweise in die zweite Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (207) aus dem Verfahren ausgeleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum ausgeleiteten Strom ist so gewählt, dass am Ausgang des Reaktors (200) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird.

15

Beispiel: Mathematische Simulation eines Olefinoligomerisierungsverfahrens

Die Umsetzung eines Einsatzkohlenwasserstoffgemisches der nachstehenden Zusammensetzung an einem Katalysator, der gemäß DE-4339713 in Form von Tabletten mit den Abmessungen 5 mm x 5 mm hergestellt worden war (Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: NiO 50 Gew.-%, TiO₂ 12,5 Gew.-%, SiO₂ 33,5 Gew.-%, Al₂O₃ 4 Gew.-%), wurde mittels der Aspen plus-Software (Release 9.3) der Fa. Aspen Tech, Stanford, simuliert. Die Berechnungen beruhen auf einem kinetischen Modell der Umsetzung, das erstellt worden ist, indem eine Vielzahl experimenteller Meßergebnisse mathematisch angepasst wurde.

Es wurde das Katalysatorvolumen berechnet, das bei 1-stufiger Fahrweise bzw. 2-stufiger Fahrweise mit unterschiedlicher Aufteilung des Gesamtumsatzes auf die beiden Stufen (4:1 beziehungsweise 2:1) zur Erlangung eines Gesamtumsatzes von 95% an Octenen und Dodecenen, bezogen auf den Butengehalt des eingesetzten Gemisches, erforderlich ist. Das Katalysatorvolumen bei 1-stufiger Fahrweise wurde willkürlich gleich 100% gesetzt. Es wurden Rückführströme zugrunde gelegt, die zu einer Maximalkonzentration der in der jeweiligen Reaktionsstufe gebildeten Oligomere im Reaktionsgemisch von 20 Gew.-% führen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Zusammensetzung des Einsatzkohlenwasserstoffgemisches:

	i-Buten	0 Gew.-%
	i-Butan	4,87 Gew.-%;
45	1-Buten	17,15 Gew.-%,
	cis-2-Buten	16,14 Gew.-%,

13

trans-2-Buten 42,37 Gew.-%,
n-Butan 19,48 Gew.-%.

Tabelle: Relative Katalysatorvolumina zur Erreichung eines
5 95%-igen Umsatzes

1-stufige Fahrweise	100%
2-stufige Fahrweise 4:1	75%
2-stufige Fahrweise 2:1	55%

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen, bei dem ein
5 Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nach-
einander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen
Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden
Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei
10 das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Tem-
peraturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffge-
misch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone
eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone
auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu
15 20°C über- oder unterschreiten kann, dadurch gekennzeichnet,
dass die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reakti-
onszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reakti-
onszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Differenz von ΔT_{Reakt}
20 höchstens 10°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei T_{ein} umso höher zu
wählen ist, je länger der Katalysator im Einsatz war.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei
Reaktionszonen verwendet werden und das Verhältnis des Kata-
lysatervolumens der ersten Reaktionszone zum Katalysatorvolu-
men der zweiten Reaktionszone im Bereich von 30:70 bis 45:55
liegt.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei T_{ein}
im Bereich von 20 bis 120°C liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
35 die maximale Konzentration an Oligomeren auf 30 Gew.-%, bezo-
gen auf das Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch begrenzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei ein Teilstrom des von den
gebildeten Oligomeren befreiten aus der n-ten Reaktionszone
40 austretenden Kohlenwasserstoffstroms in die erste Reaktions-
zone zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der
Kohlenwasserstoffstrom in flüssiger Phase vorliegt.
- 45 9. Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen, bei dem

15

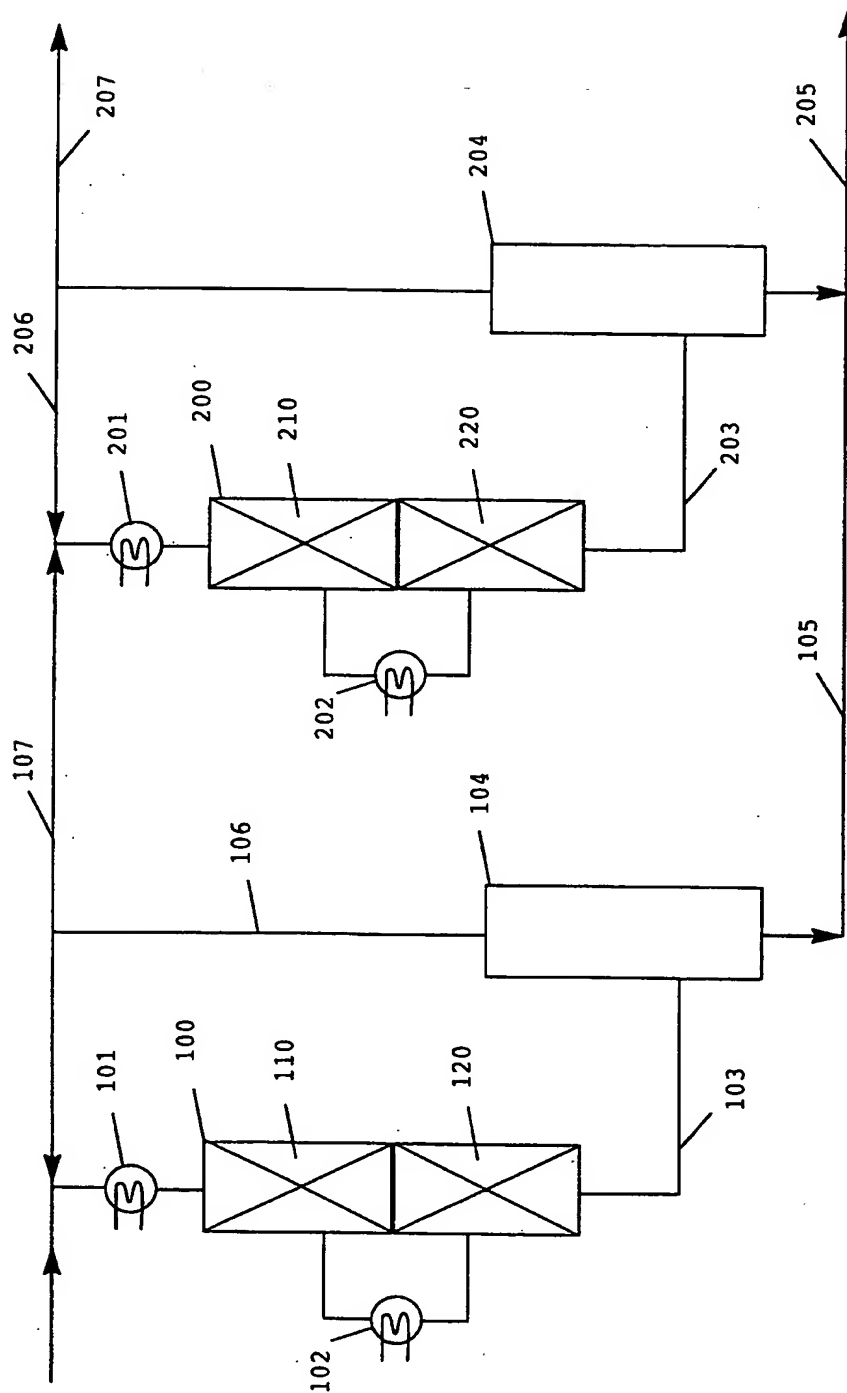
- ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- 5 - nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilströme Ia und Ib aufgeteilt wird,
- 10 - der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,
- 15 - nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilströme IIa und IIb geteilt wird,
- 20 - der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,
- 25 - wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 1,5:1 bis 5:1 liegt.

35

40

45

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/04286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application ---	
A	US 4 942 021 A (GARWOOD WILLIAM E ET AL) 17 July 1990 (1990-07-17) cited in the application ---	
P,A	WO 99 25668 A (BASF AG) 27 May 1999 (1999-05-27) cited in the application claims -----	1,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2000

Date of mailing of the international search report

28/07/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04286

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713	A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
			WO 9514647 A	01-06-1995
			EP 0730567 A	11-09-1996
			ES 2122510 T	16-12-1998
			JP 9505618 T	03-06-1997
			US 5849972 A	15-12-1998
US 4942021	A	17-07-1990	US 4749820 A	07-06-1988
			NZ 213180 A	30-05-1988
			US 4740645 A	26-04-1988
			ZA 8506677 A	29-04-1987
			US 4717782 A	05-01-1988
WO 9925668	A	27-05-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04286

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C2/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt	1,6
A	US 4 942 021 A (GARWOOD WILLIAM E ET AL) 17. Juli 1990 (1990-07-17) in der Anmeldung erwähnt	
P,A	WO 99 25668 A (BASF AG) 27. Mai 1999 (1999-05-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998
US 4942021 A	17-07-1990	US 4749820 A	07-06-1988
		NZ 213180 A	30-05-1988
		US 4740645 A	26-04-1988
		ZA 8506677 A	29-04-1987
		US 4717782 A	05-01-1988
WO 9925668 A	27-05-1999	KEINE	